

Partial Translation of Japanese Laid-Open Patent Publication No. 6-162920

Date of Laid-Open: June 10, 1994

Application No. 4-308525

Filing date: November 18, 1992

Applicant: Hokuriku Toryo Co., Ltd.

Inventors: Hiromi Hasegawa and Kenichi Suzuki

Title of the Invention:

A method for forming a dielectric protecting layer

Claim:

1. A method for forming a dielectric protecting layer comprising,
coating one or more organic compound comprising alkaline earth metal shown by the following formula on a surface of a dielectric substance:



wherein M is an alkaline earth metal atom and each of Rs is a monovalent hydrocarbon group or a monovalent acyl group that can be substituted with a hydroxyl group, where Rs are the same or different from each other, and when Rs are acyl groups, the two acyl groups may be combined each other to form a divalent acyl group; and

calcinating the resultant coated substance at 300 to 700°C to form a protecting film of an alkaline earth metal oxide.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-162920

(43)公開日 平成6年(1994)6月10日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 J 9/02
11/02

識別記号

庁内整理番号

F 7354-5E
Z 9376-5E

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-308525

(22)出願日 平成4年(1992)11月18日

(71)出願人 591252862

北陸塗料株式会社

新潟県新潟市濁川3993番地

(72)発明者 長谷川 博己

新潟県新潟市濁川3993番地 北陸塗料株式
会社内

(72)発明者 鈴木 憲一

新潟県新潟市濁川3993番地 北陸塗料株式
会社内

(74)代理人 介理士 津国 肇 (外2名)

(54)【発明の名称】 誘電体保護層の形成方法

(57)【要約】

【構成】 一般式M(OR)_nで示されるアルカリ土類金属含有有機化合物を誘電体の表面に塗布する工程と、ついでこれを300～700℃に焼成して、金属酸化物からなる保護層を形成する工程を含むことを特徴とする誘電体保護層の形成方法。

【効果】 スパッタリングによる保護層と同等の均一な誘電体保護層が、より簡単な設備と方法で得られ、大画面のガス放電パネルを容易に作成できる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

 $M(OR)_2$

(式中、Mはアルカリ土類金属原子を表し、Rは互いに同一でも異なってもよく、1価の炭化水素基、またはヒドロキシル基で置換されていてもよい1価のアシル基を表し、アシル基の場合、2個のRが連結して2価のアシル基を形成していてもよい)で示される1種または2種以上のアルカリ土類金属含有有機化合物を誘電体の表面に塗布する工程と、ついでこれを300～700℃

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、誘電体層の表面にアルカリ土類金属酸化物を含む保護層を形成する方法に関し、さらに詳細には、アルカリ土類金属含有有機化合物を誘導体に塗布して、焼成することを特徴とする誘電体保護層の形成方法に関する。本発明によって得られる誘電体保護層は、ガス放電パネルに用いられる。

【0002】

【従来の技術】ガス放電パネルは、薄型で大画面化が容易な自己発光性パネルであり、広い視野角と高いコントラストが可能ことから、OA機器の表示からハイビジョン型や薄型のテレビジョンに至る、広範囲の応用が期待されている。

【0003】AC型またはAC・DC型のガス放電パネルは、放電のための電極をガラスのような誘電体で覆っているため、その表面で放電を行うと、コロナによる誘電体の損傷が生ずる。そこで、誘電体の表面に保護層を設けることが行われ、それによって放電寿命は10万時間を越えるに至っている。このような誘電体保護層としては酸化マグネシウムなどが用いられ、該保護層の形成にはスパッタリングが用いられている。

【0004】しかしながら、ハイビジョン型テレビジョン用などの大画面のガス放電パネルを作製する場合には、スパッタリングを用いる方法では、大がかりなスパッタ装置と、それに伴って大規模な真空度維持設備などが必要となり、实际的ではない。

【0005】そこで、印刷と焼成によって誘導体の表面に保護層を形成することが試みられている。たとえば、内池らは、酸化マグネシウム粉末または水酸化マグネシウム粉末を含むペーストを用いる厚膜技術により、ACプラズマディスプレイを試作し、評価している(テレビジョン学会年会(1991)資料4-3、P71;テレビジョン学会年会(1992)資料5-1、p101)。しかし、放電開始電圧が上昇するなどのために、十分な機能を発揮するに至っていない。

【0006】このような誘電体保護層は、膜厚に不均

2

があると発光強度のむらを生ずるため、膜厚が均一なことが必要である。さらに、ピンホールやクラックがあると、誘電体として用いるガラスから鉛などの析出を生ずるので、このような欠陥のないことが必要である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アルカリ土類金属酸化物からなる均一で欠陥のない誘電体保護層を形成する、簡単で、大型の装置を必要とせず、大画面のガス放電パネルの製造に使用可能な方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために研究を重ねた結果、誘電体層の表面に、アルカリ土類金属含有有機化合物を塗布し、焼成することにより、この課題を解決しうることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明の誘電体保護層の形成方法は、一般式 $M(OR)_2$ (式中、Mはアルカリ土類金属原子を表し、Rは互いに同一でも異なってもよく、1価の炭化水素基、またはヒドロキシル基で置換されていてもよい1価のアシル基を表し、アシル基の場合、2個のRが連結して2価のアシル基を形成していてもよい)で示される1種または2種以上のアルカリ土類金属含有有機化合物を誘電体の表面に塗布する工程と、ついでこれを300～700℃に焼成して、アルカリ土類金属酸化物からなる保護層を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0010】本発明に用いられるアルカリ土類金属含有有機化合物において、Mはアルカリ土類金属原子であり、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムが例示され、1種でも2種以上を併用しても差支えない。安定性の良好な酸化マグネシウム保護層を誘電体の表面に形成しうることから、マグネシウムが好ましい。

【0011】アルカリ土類金属原子Mに結合した2個のORは、互いに同一であっても異なってもよい。Rは1価の炭化水素基またはアシル基であり、その炭素鎖は、直鎖状でも分岐状でもよく、全体または部分が環状になっていてもよい。1価の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシルなどのアルキル基;シクロペンチル、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基;フェニルなどのアリール基などが例示される。

1価のアシル基およびヒドロキシル基で置換された1価のアシル基としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル、ヘキサノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル、ステアロイルなどの飽和脂肪族アシル基;アクリロイル、メタクリロイル、ソルビノイル、オレイルなどの不飽和脂肪族アシル基;シクロペンタノイル、シクロペンチルエタノイルなどの脂

50

環式アシル基；ベンゾイル、トルオイル、エチルベンゾイル、プロピルベンゾイル、ブチルベンゾイル、フェニルエタノイルなどの芳香族アシル基； α -オキシプロパノイルなどのオキシ酸残基が例示される。

【0012】さらに、Rが式(1)のように連結して、2価のアシル基を形成してもよく

【化1】



(式中、Mは前述のとおり、R'は2個のRが連結した2価のアシル基を表す)、その場合、R'としてはオキサリル、マロニル、スクシニル、アジボイルなどの2価のアシル基が例示される。

【0013】このようなRのうち、化合物の合成がしやすく、均一で欠陥のない誘電体保護層が得られることから、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~12の脂肪族アシル基および炭素数7~12の芳香族アシル基が好ましく、アルキル基ではメチル、エチル、プロピル、ブチルなど；アシル基ではヘプタノイル、オクタノイル、ベンゾイル、ブチルベンゾイルなどがさらに好ましい。

【0014】アルカリ土類金属含有有機化合物の代表例としては、マグネシウムジメトキシド、マグネシウムジエトキシド、マグネシウムジイソプロポキシド、マグネシウムジブトキシドなどのマグネシウムアルコキシド；およびギ酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、プロピオン酸マグネシウム、酪酸マグネシウム、カブロン酸マグネシウム、カプリル酸マグネシウム、2-エチルヘキサン酸マグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、メタクリル酸マグネシウム、オレイン酸マグネシウム、ナフテン酸マグネシウム、安息香酸マグネシウム、p-ブチル安息香酸マグネシウム、乳酸マグネシウム、アジピン酸マグネシウムなどの有機酸マグネシウム塩；ならびにそれらに対応するベリリウム化合物、カルシウム化合物、ストロンチウム化合物およびバリウム化合物が挙げられる。

【0015】このようなアルカリ土類金属含有有機化合物は、たとえば金属アルコキシドの場合、該金属またはその水酸化物とアルコールを高温で加熱することによって得られ、空気中の水分を遮断した状態で保有される。また有機酸アルカリ土類金属塩は、該金属の水酸化物または水酸化物と有機酸との反応によって得られる。このような反応を、後述の塗布の際に使用する溶媒または分散媒の存在下に行って、該金属含有有機化合物の溶液ないし分散液を得ることもできる。

【0016】良好な誘電体保護層を得るには、アルカリ土類金属含有有機化合物中に、アルカリ土類以外の金属を含有する化合物を含有することは好ましくない。すなわち、用いられる該金属含有有機化合物は、金属として

の純度が好ましくは95重量%以上、さらに好ましくは99重量%以上である。また、該金属含有有機化合物が有機酸塩である場合、しばしば水和物の形で得られるが、それらは脱水して、無水塩の形で用いることが好ましい。

【0017】これらのアルカリ土類金属含有有機化合物を、必要に応じて溶媒または分散媒に溶解ないし分散させて、誘電体の表面に塗布する。誘電体としては、ガラス板、たとえばガラス粒子を500~600℃で焼結して得られるガラス板などが用いられる。

【0018】溶媒または分散媒としては、該金属含有有機化合物の有機基Rの種類によっても異なるが、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、アミルベンゼン、p-シメン、テトラリンおよび石油系芳香族炭化水素混合物などの芳香族炭化水素；2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテルアルコール；メチルイソブチルケトンなどのケトン；ならびにエチレングリコールモノメチルエーテル酢酸エステルなどのエステルが例示され、単独でも、2種以上の混合物でもよい。系の粘度は、塗布をスプレー、浸漬またはハケ塗りなどの方法によるときは10 dPa・s以下、ロール、ドクターブレードなどを用いる方法によるときは500 dPa・s以下、印刷によるときは50~1,000 dPa・sの範囲が好適である。必要に応じて、印刷に適する粘度の溶液ないし分散液を得るために、エチルセルロース、ニトロセルロース、アクリル樹脂のような増粘剤を併用してもよい。また、レベリング剤や消泡剤などを添加してもよい。

【0019】該金属含有有機化合物を塗布した後、焼成によって、アルカリ土類金属酸化物層からなる保護層を、誘電体の表面に形成する。すなわち、300~700℃、好ましくは400~550℃で、10~30分の焼成を行い、誘電体の表面に、0.05~0.5 μm 、好ましくは0.1~0.2 μm のアルカリ土類金属酸化物層を形成する。

【0020】

【発明の効果】本発明によって、従来のスパッタリングによる保護層と同等の、均一で、ピンホールやクラックのような欠陥のない誘電体保護層を、より簡単な設備と方法を用いて得ることができる。したがって、大型で高価な設備を使用することなく、大画面のガス放電パネルを作成できる。

【0021】

【実施例】以下、本発明を、実施例および比較例を用いて具体的に説明する。本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。また、これらの実施例や比較例において、部は重量部を表し、金属純度は、含有する全金属に対する重量%で表す。

【0022】実施例1

湿気を遮断した容器中で、マグネシウムジエトキシド（Mg純度99%以上）10部とエチルセルロース5部を、沸点180～230℃の芳香族混合炭化水素に加えて攪拌することにより、該炭化水素にエチルセルロースが溶解し、マグネシウムジエトキシドが分散した分散液を調製した。

【0023】この分散液を、厚さ1mmのスライドガラスの片面に印刷し、風乾して溶媒を除去した後、580℃で10分間焼成した。透明で、クラック、ピンホール、凹凸のない均一な酸化マグネシウム被膜を得た。

【0024】このようにして得られた酸化マグネシウム被膜を保護層として外側に向け、電極をスライドガラスで覆った。このようにして誘電体であるスライドガラスと誘電体保護層を設けた電極の一对を対向させて放電管にセットし、真空アニール処理を行い、NeとXeの混合ガスを圧力500 Torrに封入して、AC型ガス放電パネルを作製した。

【0025】電極間にAC250Vの電圧を与えて、ガス放電パネルの発光輝度を測定し、酸化マグネシウムのスパッタリングによって誘電体保護層を形成して得られたガス放電パネル（比較例1）の、同一条件による発光輝度を100%としたときの相対輝度を求めて、発光効

*率（%）とした。このようにして得られた発光効率、95%であった。

【0026】実施例2～4

表1に示す配合比で、窒素気流中でアルカリ土類金属酸化物粉末、有機酸およびエーテルアルコール溶媒を攪拌しつつ150℃に昇温して、該金属酸化物の粉末が消失するまで反応を続け、アルカリ土類金属塩のエーテルアルコール溶液を調製した。反応終了後、溶液を冷却して、実施例2および実施例4では、2-ブトキシエタノールで希釈して系の粘度を1dPa・sとし、実施例1で用いたのと同様のスライドガラスにスプレーコートした。実施例3では、溶媒の一部を留去することにより、系の粘度を100dPa・sとして、同様のスライドガラスに印刷した。いずれの場合も、風乾して溶媒を除去した後、550℃で10分間焼成して、透明で均一な、欠陥のないアルカリ土類金属酸化物の被膜を得た。

【0027】このようにして得られた、アルカリ土類金属酸化物からなる誘電体保護層を備えたスライドガラスを用いて、実施例1と同様にしてガス放電パネルを作製し、実施例1と同様にして発光効率を求めた。その結果を、実施例1の発光効率とともに表2にまとめた。

【0028】

【表1】

表1

実施例 No.	金属酸化物			有機酸		溶 媒	
	種 類	純 度 [金 属] (%)	量 (部)	種類	量 (部)	種 類	量 (部)
2	酸化マグネシウム	[Mg] (≥99)	10	カプリル酸	73	2-ブトキシエタノール	120
3	酸化バリウム	[Ba] (≥99.9)	10	2-エチルヘキサン酸	60	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	200
	酸化ストロンチウム	[Sr] (≥99.9)	15				
4	酸化マグネシウム	[Mg] (≥99)	10	p-ブチル安息香酸	90	2-ブトキシエタノール	120

【0029】比較例1

酸化マグネシウムのスパッタリングにより、同様のスライドガラスに、酸化マグネシウムの均一な被膜が得られた。これより実施例1と同様にして得られた発光輝度を、前述の発光効率の標準として用いた。

【0030】比較例2

エチルセルロース2部をジエチレングリコールモノブチルエーテル30部に溶解した。これに、酸化マグネシウム粉末（Mg純度99.9%以上）40部およびホウケイ酸鉛ガラス粉末（作業温度500℃用）1部を混合し、攪拌して均一に分散させた。系の粘度を200dPa・sに調整し、スライドガラスに印刷した。これを風乾し

た後、580℃で10分間焼成したところ、くすんだ半透明の被膜が得られた。

【0031】これを用いて、実施例1と同様にしてガス放電パネルを作製し、実施例1と同様にして発電効率を求めた。その結果を表2に示す。

【0032】比較例3

酸化マグネシウム粉末として、Mg純度が92%のものを用いた。この酸化マグネシウム粉末4部を用い、2-エチルヘキサン酸28部および2-ブトキシエタノール300部とともに、実施例2と同様に加熱して、他の金属塩を不純物として含む2-エチルヘキサン酸マグネシウムの均一な溶液を得た。これを粘度が5 dPa・s になるように2-ブトキシエタノールで希釈し、スライドガラスにスプレーコートし、風乾した後、580℃で10分間焼成したところ、くすんだ半透明の被膜を得た。

【0033】これを用いて、実施例1と同様にしてガス放電パネルを作製し、実施例1と同様にして発電効率を求めた。その結果を表2に示す。

【0034】

【表2】

表2

	発光効率(%)		発光効率(%)
実施例1	95	比較例1	100
実施例2	95	比較例2	20
実施例3	95	比較例3	40
実施例4	95		